



مزایای زیست محیطی پالایش زیستی و تولید انرژی از پسماندهای صنایع خمیر و کاغذسازی

علی اصغر تاتاری^۱، محمدهادی آریائی منفرد^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری تخصصی صنایع سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
 ۲* - استادیار گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
 *گرگان، ایران، کدپستی ۴۹۱۸۹۴۳۴۶۴، Hadiaryae@gmail.com

چکیده

امروزه وابستگی شدید صنایع به منابع فسیلی برای تولید سوخت و مواد شیمیایی و همچنین کمبود شدید این منابع نگرانی های جدی را سبب شده است. به علاوه، افزایش انتشار گازهای گلخانه ای و آلودگی های زیست محیطی نیز دلیل مهمی برای بازبینی صنایع با فرآیندهای متداول تولید می باشد. در سال های اخیر، پالایش زیستی به واسطه تامین بخشی از مواد شیمیایی و سوخت مورد نیاز صنعت، مورد توجه زیاد صنایع لیگنو سلولزی به ویژه در بخش تبدیل پسماندهای پلیمری طبیعی (لیکور سیاه، لجن و...) به فرآورده های با ارزش افزوده زیاد قرار گرفته است. مطالعات زیادی بر روی تبدیل همی سلولزها به مواد با ارزش افزوده زیاد انجام شده است. در بسیاری از این مطالعات، هدف بهینه سازی شرایط استخراج این ماده و سپس تبدیل آنها بوده است. همچنین پالایش زیستی می تواند در تبدیل لیکور سیاه حاصل از خمیر سازی منابع لیگنو سلولزی در کارخانجات تولید خمیر کاغذ به محصولات با ارزش افزوده به عنوان محصولات جانبی همراه با خمیر و کاغذ کمک نماید. در نهایت از نظر اقتصادی، پالایش زیستی موجب تقویت درآمدهای این کارخانه ها می شود. در این مقاله، اهداف اصلی پالایش زیستی پسماندهای پلیمری طبیعی حاصل از کارخانجات کاغذسازی که دارای تأثیرات چند وجهی بر اقتصاد، انرژی و محیط زیست هستند مورد بحث قرار گرفته اند.

کلیدواژه ها: پالایش زیستی، زیست محیطی، لیکور سیاه، لیگنوسلولزی، همی سلولزها.

The Environmental Benefits of Biorefinery and Energy Production from Pulp and Paper Industrial Wastes

Aliasghar Tatari¹, Mohammad Hadi Aryaie Monfared^{2*}

1- Ph.D. Student in Cellulosic industries Engineering, Department of Paper Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

2* - Assistant Professor, Department of Paper Science and Technology, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

* P.O.B. 4918943464 Gorgan, Iran, Hadiaryae@gmail.com

Received: 02 February 2020 Accepted: 08 June 2020

Abstract

Nowadays, high dependence on fossil fuels for chemical and fuel production, and also, the severe shortage of these resources has raised serious concerns. Moreover, increasing in greenhouse gas emissions and environmental pollution are also an important reason for reviewing industries with conventional processes. In recent years, biorefinery has received much attention from the lignocellulosic industry, especially in the field of converting natural polymeric wastes (black liquor, sludge, etc.) to value-added products by supplying part of the chemicals and fuel required by industry. Many studies have been done on the conversion of hemicelluloses into high value-added materials. In most of these studies, the aim was to optimize the extraction conditions and then convert them. Furthermore, biorefinery can help to creating value-added products from black liqueur derived from pulping lignocellulosic materials in papermaking as by-products of pulp and paper. Finally, economically, biorefinery will boost the economic sector of these plants. This paper discusses the main goals of biorefinery of natural polymer waste from paper mills that have multifaceted impacts on the economy, energy and the environment.

Keywords: Biorefinery, environmental, black liquor, lignocellulosic, hemicelluloses.

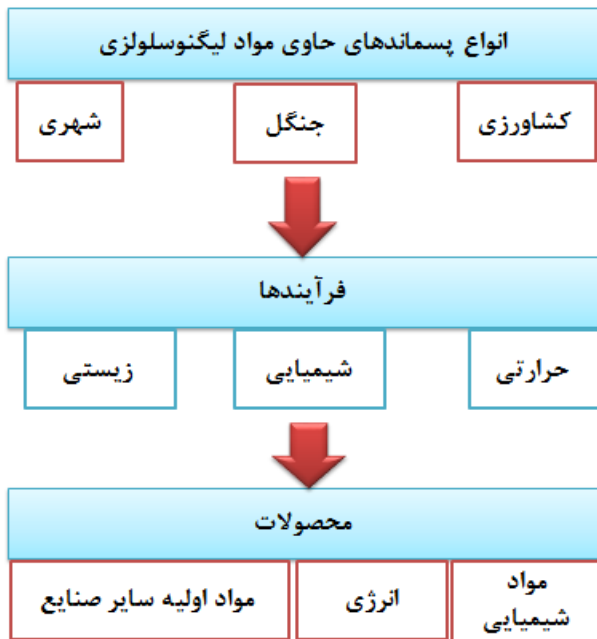


۱- مقدمه

توسعه پایدار صنایع کاغذ سازی و کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌شود [۸].

۲- پالایشگاه‌های زیستی

پالایشگاه زیستی به مجموعه فرآیندهایی اطلاق می‌گردد که زیست توده یا پسماندهای سلولزی را در کارخانجات مجتمع یا مستقل به طیفی از محصولات با ارزش افزوده زیاد و زیست تخریب پذیر (سوخت‌ها، نیروی برق، پلیمرهای متنوع و مواد شیمیایی) تبدیل می‌نماید (شکل ۱). مفهوم پالایشگاه زیستی مشابه با پالایشگاه نفت خام امروزی است که سوخت‌های چندگانه و محصولات حاصل از نفت خام را تولید می‌کند. اخیراً در کشورهای صنعتی و پیشرفته، زیست پالایشگاه به‌عنوان بخشی از فرآیند تولید خمیر کاغذ محسوب می‌شود [۹]. امروزه با رشد صنعت خمیر و کاغذ، پالایشگاه‌های زیستی جزء اصلی و ضروری این صنعت محسوب می‌شوند. هدف پالایشگاه‌های زیستی در صنایع خمیر و کاغذ، تولید سوخت پاک و مواد شیمیایی با ارزش افزوده زیاد می‌باشد که در نهایت باعث تقویت توان اقتصادی این صنایع همراه با افزایش کیفیت خمیر و کاغذ تولیدی است. مبنای پالایش زیستی در صنایع خمیر و کاغذ، استفاده از لیگنین یا همی سلولزها قبل یا پس از فرآیند خمیر کاغذسازی و فرآوری آنها توسط تیمارهای ویژه است. با توجه به مزایای زیاد پالایش زیستی برای تولیدات فرآورده های مختلف، پیش‌بینی می‌شود در آینده این فرآیند، مهم‌ترین فناوری برای تهیه سوخت و مواد شیمیایی صنعتی شود [۷].



شکل ۱- طرح کلی از پالایشگاه زیستی جامع [۷].

۳- ساختار پلیمرهای طبیعی لیگنوسلولزی

۳-۱- سلولز

سلولز با فرمول شیمیایی $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی در کره زمین است و به‌عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم مهندسی محسوب می‌شود. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی است [۱۰]. سلولز در درجه اول از گلوکز D تشکیل شده است، که از شش کربن یا قند

امروزه منابع فسیلی تقریباً ۸۶ درصد انرژی و ۹۶ درصد از مواد شیمیایی آلی مورد استفاده در جهان را تأمین می‌کنند. کاهش مداوم منابع نفتی یکی از نگرانی‌های اصلی این روزها است. همچنین استفاده گسترده از سوخت‌های فسیلی باعث ایجاد نگرانی‌های زیادی در مورد پدیده گرم شدن کره زمین و تغییر اقلیم گردیده است. همچنین پیش‌بینی می‌شود جمعیت جهانی تا سال ۲۰۵۰ حدود ۳ میلیارد نفر افزایش یابد که این امر نیاز به سوخت را به‌میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. یک تخمین نشان می‌دهد که برای تأمین نیاز روزافزون کشورهای صنعتی و توسعه سریع اقتصادهای نوظهور، مصرف انرژی جهان طی ۲۰ سال آینده ۳۵ درصد افزایش خواهد یافت. از آنجایی که سوخت‌های فسیلی در سال‌های آینده رو به نابودی هستند، باید فناوری‌های جدیدی توسعه یابند تا بتوانند از منابع زیست‌توده تجدیدپذیر سوخت‌ها استفاده کنند [۱]. فناوری پالایش زیستی، فرآیندهای تبدیل جامع زیست توده هستند که برای تولید فرآورده‌های زیستی مانند سوخت‌های زیستی (به‌عنوان مثال، بیوبوتانول و بیواتانول)، انرژی زیستی (گرم و نیرو) و مواد شیمیایی زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همان‌طور که در پالایشگاه‌های نفتی، از نفت محصولات را تولید می‌کنند، کارخانه‌های پالایش زیستی از انواع مختلف زیست توده مانند پسماندهای کشاورزی به کمک فرآیندهای جامع، برای تولید سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی از منابع زیستی استفاده می‌کنند [۲]. زیست توده یا بیومس مورد استفاده در پالایشگاه‌های زیستی، علاوه بر خاصیت تجدیدپذیری دو ستار محیط زیست نیز می‌باشد. زیست توده می‌تواند از منابع مختلفی به‌دست آید [۱]. کارخانجات خمیر کاغذسازی به خودی خود می‌توانند یک پالایشگاه زیستی جامع باشند. در این کارخانجات خمیر کاغذسازی، پس از اضافه کردن مواد شیمیایی تازه (لیکور سفید) به دیگ پخت (دایجستر) و ترکیب مواد لیگنوسلولزی با این لیکور و سپس ماند در زمان مشخص و خارج کردن الیاف جدا شده، لیکور سفید به علت عواملی همچون انحلال لیگنین، درجه حرارت و ... به لیکور سیاه تغییر می‌کند [۳]. این لیکور علاوه بر لیگنین حل شده، محتوی همی سلولزها، اسیدهای رزینی و مواد معدنی است. لیکور سیاه نهایی در تبخیر کننده‌ها به لیکور غلیظ ۵۰ تا ۸۰ درصد برای مصارف سوختی و یا تولید دیگر محصولات استفاده می‌شود [۴]. گاز سازی از لیکور سیاه در حال حاضر به‌عنوان یک آلترناتیو مناسب برای بازیابی مواد شیمیایی و انرژی توسعه یافته است. در فرآیند گاز سازی، بخش اصلی مواد آلی در لیکور سیاه تبدیل به گاز می‌شود [۵]. این گاز می‌تواند برای مواردی چون سوخت‌های زیستی مانند دی‌متیل اتر، متانول، سوخت‌های هیدروژن یا برای تولید الکتريسيته مورد استفاده قرار گیرد [۶]. همچنین به‌واسطه تولید لیکور سیاه مقادیر قابل توجهی پسماند مانند لجن در پالایشگاه‌های زیستی تولید می‌شوند، که پتانسیل تبدیل به انرژی و مواد ارزشمند را دارند [۴]. با توجه به موارد ذکر شده، پالایش زیستی یکی از اهداف حائز اهمیت در ایجاد ارزش افزوده از پلیمرهای طبیعی حاصل از پخت منابع لیگنوسلولزی در کارخانه‌های تولید خمیر کاغذ می‌باشد که می‌تواند به همراه تولید خمیر و کاغذ، محصولات جانبی نیز داشته باشد. در نهایت، از نظر اقتصادی، زیست پالایش موجب تقویت بخش اقتصادی این واحدهای تولیدی می‌شود [۷]. بنابراین، با ایجاد ارزش افزوده از تمامی ترکیبات حاصل از منابع لیگنوسلولزی که فراوان و تجدیدپذیر می‌باشند؛ می‌توان بخشی از نیازهای سوختی و مواد شیمیایی را بدون اتکا به منابع فسیلی محدود تأمین نمود. این مسئله در نهایت منجر به



فصلنامه علمی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو - سال هشتم، شماره اول، بهار و تابستان ۱۴۰۰

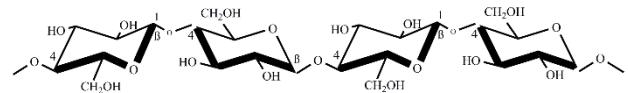
معرف‌های اسیدی و قلیایی به ویژه تحت استخراج با آب داغ قابل استخراج می‌باشند. بر این اساس، بخش عمده‌ای از همی سلولزهایی که در خمیر کاغذ تخریب می‌شوند، یا در شرایط پخت سولفیت اسیدی یا تحت شرایط قلیایی فرآیند کرافت حل می‌شوند، در میزان و الگوی تخریب تفاوت دارند [۱۴]. روش استخراج همی سلولزها از زیست توده لیگنوسولوزی یک عامل مهم برای تعیین ساختار شیمیایی همی سلولزهای استخراج شده است. این ویژگی خواص عملکردی همی سلولزها استخراج شده را تعیین می‌کند. برای استفاده کامل از زیست توده، اطلاع از ترکیبات شیمیایی ضروری است. ترکیبات شیمیایی زیست توده را می‌توان با استفاده از استانداردهای تحلیلی تهیه شده توسط آزمایشگاه ملی انرژی‌های تجدیدپذیر و انجمن فنی صنعت خمیر و کاغذ آمریکا اندازه‌گیری کرد. استخراج همی سلولزها مطابق با نوع انحلال مثلاً اسید، قلیا، حلال آب، و الکل متفاوت است [۱۶]. به طور کلی روش‌های استخراج همی سلولزها از زیست توده لیگنوسولوزی عبارتند از:

روش شیمیایی: همی سلولزها این قابلیت را دارند که از چوب، هولو سلولز یا خمیر کاغذ استخراج شوند، در این راستا دی متیل سولفوکسید، به ویژه برای استخراج زایلان از یک هولو سلولز، حلال مناسب و مفیدی است. اگرچه با این روش فقط قسمتی از زایلان را می‌توان استخراج کرد، اما مزیت آن در این است که هیچ گونه تغییر شیمیایی روی نمی‌دهد. با استفاده از محلول‌های قلیایی (هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم)، مقدار بیشتری زایلان می‌توان استخراج کرد. افزودن بورات سدیم به محلول قلیایی، انحلال گالاتوگلوکو مانان‌ها و گلوکو مانان‌ها را تسهیل می‌کند. اما عیب روش استخراج قلیایی آن است که همی سلولزها به‌طور کامل استیل زدایی می‌شوند و تغییرات شیمیایی در آن‌ها روی می‌دهد. گلوکو مانان‌ها در مقایسه با محلول هیدروکسید پتاسیم، به میزان بیشتر و موثرتری توسط هیدروکسید سدیم استخراج می‌شوند [۱۳، ۱۴].

پیش گرمایی (آب داغ): در دسترس بودن، ارزان بودن و غیر سمی بودن آب به‌عنوان حلال اصلی و همچنین عدم نیاز به خشک کردن نمونه‌های مرطوب از دیگر ویژگی‌های این روش است. در موارد بسیاری استخراج با آب فوق داغ نسبت به سایر روش‌های معمول استخراج، روشی ارزان‌تر، پاک‌تر و سریع‌تر می‌باشد [۱۷]. پیش استخراج و خمیرسازی به‌طور معمول، در دایجستر (دیگ پخت) انجام می‌شود. هدف از فرایندهای پیش استخراج کاهش وزن ماده لیگنوسولوزی است که بسته به هدف و کاربرد نهایی متغیر است. دمای پیش استخراج در این روش معمولاً در دمای ۱۶۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و در زمان‌های ۱۰ تا ۶۰ دقیقه انجام می‌شود [۱۸]. مهم‌ترین عیب احتمالی خودهیدرولیز، تبدیل همی سلولزها به صورت مونوساکاریدهای محلول است که بازده کمی برای تبدیل به محصولات جانبی دارند. همچنین ممکن است که مقداری از سلولز و لیگنین در دمای زیاد واکنش دچار تخریب جزئی شده و وارد محصولات واکنش شوند. از طرف دیگر، استخراج مقدار زیادی از همی سلولزها، عدم احتیاج به کاتالیزور و همچنین عدم انحلال زیاد لیگنین از جمله مزایای این روش است [۱۹].

۱-۲-۳- استخراج همی سلولزها از لیکور سیاه: طی فرایندهای خمیرسازی قلیایی، همی سلولزها به‌مخلوط پیچیده‌ای از اسیدهای قندی (اسیدهای ایزوساکارینیک با وزن مولکولی کم) تجزیه شده و به‌همراه لیگنین و سایر ترکیبات خارج شده، تبدیل به مایع پخت سیاه می‌شوند [۲۰]. مهم‌ترین عیب

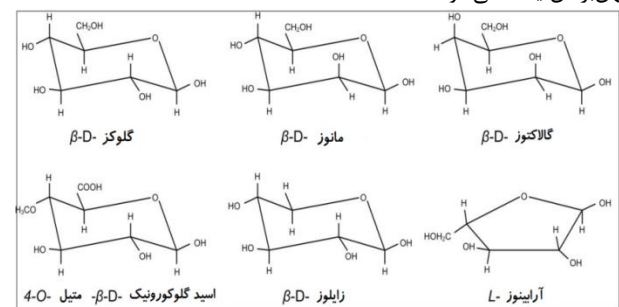
هگروز ساخته شده است (شکل ۲). در سال‌های اخیر به‌دلیل رشد قابل توجه فرایندهای تولید و ویژگی‌های بسیار عالی سلولز، استفاده از آن در صنایع کاربردی، توسعه سریع و امیدوارکننده‌ای داشته است. اخیراً، مقدار قابل توجهی از تحقیقات به‌سمت تولید مواد شیمیایی و سوخت‌های زیستی با ارزش افزوده زیاد با خواص عملکردی متنوع از سلولز هدایت شده است [۱۱]. از آنجا که سلولز جزء اصلی مواد لیگنوسولوزی و به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی بر روی زمین مطرح است، فرایندهای کارآمد و اِی‌اس‌پارش سلولز به‌عنوان نقاط ورودی جالب برای تولید سوخت‌های زیستی به‌نظر می‌رسند. این راستا یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در تجاری‌سازی بیو اتانول از سلولز، برآورد و پیاده‌سازی یک روش هیدرولیز مقرون به‌صرفه است [۱۲].



شکل ۲- ساختار سلولز [۱۳].

۲-۳- همی سلولزها

همی سلولزها از جمله پلی‌ساکاریدهای ناهمگن هستند و مسیر بیوسنتز آنها با مسیر بیوسنتز سلولز متفاوت است (شکل ۳). برخلاف سلولز که هوموپلی ساکارید است، همی سلولزها هتروپلی ساکارید می‌باشند. همی سلولزها نیز همچون سلولز به‌عنوان ماده ساختمانی در دیواره سلول عمل می‌کنند. در اثر اسید، همی سلولزها به سادگی به اجزای تکپاری خود آبکافت می‌شوند. این اجزا عبارتند از: D- گلوکز، D- مانوز، D- گالاتوز، D- زایلوز، L- آرابینوز، L- رامنوز، D- گلو کورونیک اسید، ۴- O- متیل - D گلو کورونیک اسید و D- گالاتورونیک اسید [۱۳]. برخلاف سلولز، که فقط از گلوکز ساخته شده است، همی سلولزها شامل گلوکز و چندین قند محلول در آب دیگر هستند که در طول فتوسنتز تولید می‌شوند. در همی سلولزها درجه اسپارش بسیار کم بوده و از مولکول‌های کوتاه‌تری نسبت به سلولز تشکیل شده‌اند. آنها ۳۵-۲۰ درصد وزن خشک ماده لیگنوسولوزی را تشکیل می‌دهند. همی سلولزها از نظر ترکیب در چوب‌های سوزنی‌برگ و پهن‌برگ تفاوت چشم‌گیری دارند. به‌طور کلی، آنها به‌مقدار بیشتری در پهن‌برگ یافت می‌شوند [۱۴].



شکل ۳- واحدهای مونومری همی سلولزها [۱۵].

۱-۲-۳- جداسازی صنعتی همی سلولزها

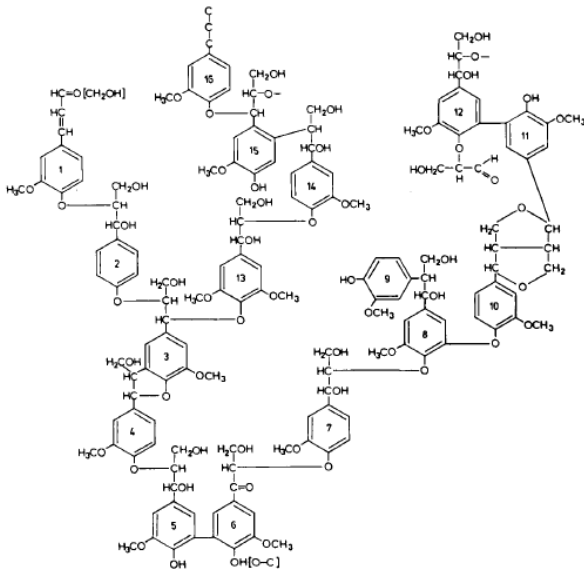
مهم‌ترین فرایندهای شیمیایی مبتنی بر مواد لیگنوسولوزی، تولید خمیرهای شیمیایی و مکانیکی است. در استفاده احتمالی از فرآورده‌های حاصل از فرایندهای خمیر کاغذسازی، همی سلولزها در مقایسه با لیگنین نقش کمتری دارند. برخلاف بخش‌های کریستالی سلولز، همی سلولزها با استفاده از

^۱Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI)

^۲National Renewable Energy Laboratory (NREL)



شیمیایی لیگنین هنوز نا شناخته مانده است. با این وجود، عناصر ساختاری اصلی در لیگنین به عنوان یک نتیجه از مطالعات دقیق در مورد لیگنین چوب آسیاب شده، با استفاده از تکنیک‌های تخریب خاص بر اساس اکسیداسیون، کاهش یا هیدرولیز در شرایط اسیدی و قلیایی، به روشنی مشخص شده‌اند. امروزه شناسایی دقیق محصولات واکنش با استفاده از تکنیک‌های جدید کروماتوگرافی و طیف‌سنجی امکان‌پذیر شده است [۲۳].



شکل ۴- ساختار پیشنهادی از لیگنین سوزنی‌برگان [۱۳].

۴- انواع پسماندهای لیگنوسولوزی

۴-۱- پسماندهای حاصل از استحصال جنگل

پسماندهای حاصل از استحصال عملیات بهره‌برداری جنگل شامل شاخه‌ها، پوست و گرده بینه‌هایی می‌باشد که نمی‌توان از آنها در تولید خمیر کاغذ در فرآیندهای متداول استفاده نمود. پوست به‌عنوان بخش مجزا و یا متصل به چوب است. مقدار پوست به شدت وابسته به نوع گونه‌های درختی و همچنین شرایط رشد و سن درخت است. ناخالصی‌هایی مانند هوموس (مواد کف جنگل)، شن و ماسه، ممکن است کیفیت پسماندها را کاهش دهد. همچنین ترکیبات شیمیایی این پسماندها بر بسیاری از فرآیندهای تولید انرژی تأثیر می‌گذارد. از سوی دیگر، انعطاف‌پذیری و فراوانی در نوع مواد اولیه، استفاده گسترده از این منابع را ممکن خواهد نمود. تفاوت‌های متمایزی در ترکیبات شیمیایی چوب، پوست و پسماندهای حاصل از استحصال در جنگل وجود دارد. در مقایسه با چوب تنه، شاخه سهم بیش‌تری از بافت‌های خاص چوب مانند چوب واکنشی و جوان چوب دارد که منجر به کاهش کیفیت و بازده خمیر کاغذ می‌شود [۲۴]. برای گونه‌های سوزنی‌برگ، جوان چوب در شاخه‌ها و به‌خصوص در قسمت‌های فوقانی درخت وجود دارد و دارای مقدار لیگنین بیش‌تری نسبت به چوب تنه است، در حالی که قسمت‌های فوقانی پهن‌برگان از مقدار گلوکان بیش‌تری بهره‌مند می‌باشند [۱۳].

۴-۲- لیکور سیاه و فرآورده‌های حاصل از آن

لیکور پخت در فرآیند خمیر کاغذ سازی با تأثیر بر مواد لیگنو سلولوزی با حذف ترکیباتی مانند لیگنین، همی سلولزها و سایر مواد قابل استخراج، باعث تولید خمیر کاغذ دارای فیبرهای سلولوز آزاد می‌شود. اما لیکور حاصل از این فرآیند

استخراج همی سلولزها از لیکور سیاه بازده خیلی کم آن است، از این جهت آگاهی از ترکیبات شیمیایی موجود در لیکور سیاه برای پالایشگاه‌های زیستی که بسته به کاربردهای متنوع، محصولات با ارزش افزوده زیاد تولید می‌کنند، حائز اهمیت است. ویژگی‌های لیکور سیاه کارخانجات تولید خمیر کاغذ وابسته به عوامل زیادی از جمله نوع خمیرسازی، سیستم رنگبری مورد استفاده و همچنین نوع ماده لیگنوسولوزی مصرفی (سوزنی برگان یا پهن‌برگان) می‌باشد [۲۱]. به‌منظور جلوگیری از تخلیه پساب واحد خمیرسازی به اراضی و در نتیجه حفاظت از محیط‌زیست و همچنین جهت بازیابی انرژی، مایع پخت سیاه ابتدا تغلیظ و بعد سوزانده می‌شود. اما از آن جا که ارزش حرارتی همی سلولزها تنها نصف لیگنین می‌باشد (۱۳/۵ مگاژول بر کیلوگرم در مقابل ۲۷ مگاژول بر کیلوگرم)، بنابراین سوزاندن آنها در کوره بازیابی مقرون به‌صرفه نیست [۲۲]. ترکیبات شیمیایی موجود در لیکور سیاه کرافت در جدول ۱ ارائه کرده است.

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی متنوع در لیکور سیاه کرافت [۲۱].

نوع ترکیب	درصد بر اساس وزن
لیگنین	۴۵-۳۰
همی سلولزها و قندها	۱
اسیدهای هیدروکسی	۳۵-۲۵
مواد استخراجی	۵-۳
اسید استیک	۵-۲
اسید فرمیک	۵-۳
متانول	۱
سولفور	۵-۳
سدیم	۲۰-۱۷

۲-۲-۳- کاربردهای همی سلولزها

همی سلولزها می‌توانند به‌عنوان یک ماده اولیه مناسب برای تولید محصولاتی با ارزش افزوده زیاد از قبیل اتانول و برخی از پلیمرها و مواد شیمیایی به کار روند. در نتیجه استخراج همی سلولزها قبل از خمیرسازی و استفاده از آنها به‌منظور تولید فرآورده‌های با ارزش، منجر به افزایش سوددهی در صنایع خمیر و کاغذ می‌شود. همی سلولزها می‌توانند مستقیماً به شکل پلیمری برای کاربردهای صنعتی جدیدی از قبیل زیست پلیمرها، هیدروژل‌ها یا مشتقات ترموپلاستیک زیلان استفاده شوند و یا به‌عنوان منبعی از قندها جهت تولید مواد شیمیایی دیگر از قبیل فورفورال و ۱،۲ و ۴ - بوتانتیول که نسبت به نیتروگلیسییرین خطر کمتری دارد، به‌کار گرفته شوند [۲۰]. در هر صورت همی سلولز قابلیت و پتانسیل بیشتری را به‌عنوان ماده خام قندی برای تولید مواد شیمیایی و سوخت‌ها دارد. قندهای همی سلولز استخراج شده سبب ارزشمندتر شدن تولیدات کارخانه می‌شود. در پالایش زیستی مناسب بخشی از همی سلولز که سوزانده می‌شود می‌توانند برای تولید فرآورده‌های جدید و ارزشمندتر مورد استفاده قرار گیرد [۷].

۳-۳- لیگنین

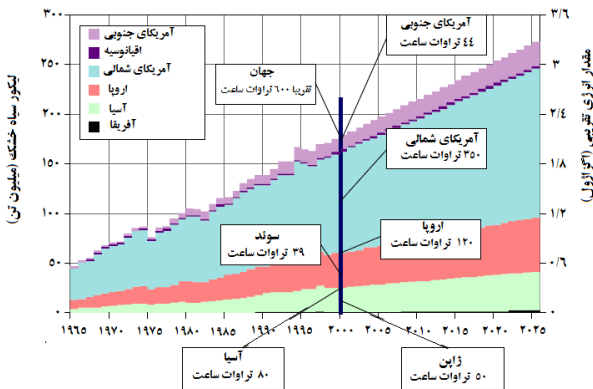
لیگنین هم‌بسیاری ناهمگن از واحدهای فنیل پروپان است که به وسیله پیوندهای اتری و کربن-کربن به یکدیگر متصل شده است (شکل ۴). این ماده به گیاه استحکام مکانیکی داده و سبب سهولت انتقال آب، مواد مغذی و حفاظت گیاه در برابر عوامل زیستی می‌شود [۱۳]. بسیاری از جنبه‌های



جدول ۲- ارزش حرارتی ترکیبات مختلف لیکور سیاه [۲۲].

ترکیبات	ارزش حرارتی (مگاژول بر کیلوگرم)
لیگنین سوزنی برگان	۲۶/۹
لیگنین پهن برگان	۲۵/۱
کربوهیدرات ها	۱۳/۵
رزین، اسیدهای چرب	۳۷/۶
سولفید سدیم	۱۲/۹
تیوسولفات سدیم	۵/۸

(که تقریباً ۷ تن لیکور برای یک تن خمیر کاغذ است) به لیکور سیاه شناخته می شود. لیکور سیاه حاوی محلول آبی از باقیمانده لیگنین، همی سلولزها، و مواد شیمیایی معدنی مورد استفاده در این فرایند است. لیکور سیاه رقیق پس از شستشوی خمیر قهوه ای، حاوی ۲۰-۱۴ درصد مواد جامد حل شده است. همچنین مایع پخت سیاه شامل مقدار قلیای باقیمانده مصرف نشده در طول پخت است. در فرآیندهای مهم خمیر کاغذ سازی مثل کرافت، مواد جامد مایع پخت سیاه حدوداً داری ۳۰ درصد مواد شیمیایی غیر آلی است که در مایع پخت سفید به دیگ پخت اضافه می شود و ۳۳-۳۰ درصد آن مواد شیمیایی آلی استخراج شده از چوب است [۴]. بازیابی لیگنین و مواد شیمیایی موجود در لیکور سیاه بسیار پرهزینه و انرژی بر می باشد. در خطوط تولید مدرن کاغذ سازی با سوزاندن لیکور سیاه بخشی از مواد شیمیایی را بازیابی کرده و انرژی حرارتی آزاد شده را برای تامین بخشی از نیاز انرژی کارخانه استفاده می کنند [۷]. لیکور سیاه توسط تبخیر غلیظ شده و سپس در کوره بازیابی برای بازیابی مواد شیمیایی پخت و تولید انرژی سوزانده می شود. ارزش حرارتی لیکور سیاه تأثیر عمده ای بر میزان تولید بخار دارد [۴]. ارزش حرارتی ترکیبات مختلف مایع سیاه در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین شکل ۵، تخمین میزان تولید لیکور سیاه را نشان می دهد.



شکل ۵- تخمین تولید جهانی لیکور سیاه [۷].

۴-۲-۱- انواع لیگنین های صنعتی

شناسایی مشکلات مربوط به استفاده از لیگنین های صنعتی نیاز به تجزیه و تحلیل عمیق از ساختار، ترکیب و ویژگی های آنها است. از آنجایی که لیگنین های صنعتی از منابع مختلف و فرایندهای جداسازی سرچشمه می گیرند، به میزان قابل توجهی از یکدیگر متفاوت هستند و در نتیجه هر نوع لیگنین صنعتی باید به صورت جداگانه در نظر گرفته شود [۲۵]. داده های مربوط به ترکیب شیمیایی و ساختار لیگنین های مختلف در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- ترکیبات شیمیایی لیگنین های صنعتی [۲۵].

پارامتر	لیگنین سودا	لیگنین کرافت	لیگنین هیدرولیز	لیگنین آلی	لیگنین سولفونوات	لیگنین مایع یونی
خاکستر (درصد)	۰/۲-۷/۳	۰/۳-۵	۳-۱	۱/۷	۸-۴	۰/۲-۶
درصد رطوبت (درصد)	۲/۵-۵	۶-۳	۹-۴	۷/۵	۵/۸	-
کربوهیدرات ها (درصد)	۱/۳-۵	۲-۱/۳	۲۲-۱۰/۴	۳-۱	-	۰/۱
لیگنین محلول در اسید (درصد)	۱۱-۱	۴-۱/۹	۲/۹	۱/۹	-	-
نیتروژن (درصد)	۰/۱-۲	۰/۰۵	۰/۱-۵/۴	۰-۰/۳	۰/۰۲	-
سولفور (درصد)	۰	۳-۱	۱-۰	۰-۰/۳	۰/۰۲	-
وزن مولکولی (Mw)	۳۰۰۰-۱۰۰۰ (تا)	۵۰۰۰-۱۵۰۰ (تا)	۱۰۰۰۰-۵۰۰۰	۵۰۰۰-۵۰۰	۵۰۰۰۰-۱۰۰۰ (تا ۱۵۰۰۰۰)	حدود ۲۰۰۰
شاخص بس پاشیدگی	۲/۳-۵/۵	۲/۳-۵/۵	۱۱-۴	۱/۵	۴/۷-۲	-

موجود در چوب در محلول آبی هیدروکسید سدیم و سولفید سدیم حل می شود [۲۷]. قابلیت تولید لیگنین در صنایع خمیر کاغذ بیش از ۵۰ میلیون تن در سال است؛ این در حالی است که کمتر از ۲ درصد آن (یک میلیون تن لیگنین لیگنوسولفونوات و کمتر از صد هزار تن لیگنین کرافت) برای تولید محصولات جدید یا به عنوان مکمل تقویت کننده در موارد مختلف مورد

لیگنین کرافت: لیگنین کرافت در فرآیند پخت سولفات (کرافت) تولید می شود. این لیگنین حدود ۸۵ درصد کل تولید لیگنین جهان را تشکیل می دهد [۲۶]. در طول پخت (خمیر سازی) حدود ۹۵-۹۰ درصد لیگنین



ماده اولیه الیاف کربن [۳۹]، تبدیل لیکور سیاه به سوخت‌های زیستی [۴۰] و کربن فعال [۴۱] نمونه‌هایی از این کاربردها هستند. لیگنین سودا در بخش‌هایی مانند تولید رزین فنولی [۲۶]، تغذیه حیوانات [۴۲] و پراکنده سازها [۴۳] استفاده شده است. لیگنین حلال آلی به‌عنوان یک پرکننده در فرمولاسیون جوهر، لاک الکل و رنگ استفاده می‌شود [۴۴]. می‌توان آن را در کاربردهای مشابه کرافت و لیگنین سودا استفاده کرد. با این حال، با توجه به وزن مولکولی کم، استفاده از آن در چسبندگی و اتصال دهنده‌ها محدود است. خواص لیگنین حلال آلی با سایر لیگنین‌های صنعتی متفاوت است. ویژگی‌های اصلی وزن مولکولی کم و خلوص شیمیایی زیاد است. لیگنین‌های حلال آلی آگریز هستند و حلالیت بسیار کمی در آب دارند [۴۵]. با توجه به اهمیت لیگنین به‌عنوان یک پلیمر فراوان طبیعی و نیز فرآورده جانبی صنایع تولید خمیر کاغذ شیمیایی (فرآیندهای سودا، کرافت، سولفیت و حلال آلی) و همچنین به‌عنوان ماده موجود در ساختار کاغذهای لیگنین‌دار با وجود مطالعات و تحقیقات فراوان انجام شده، انجام تحقیقات و بررسی‌های بیشتر همچنان ضروری به‌نظر می‌رسد [۱۳].

۳-۲-۴- روغن تال (تال اوایل)

در فرایند خمیرکاغذسازی کرافت، ماهیت بسیار قلیایی آن باعث تشکیل نمک‌های محلول سدیم اسیدهای چرب، اسیدهای روزین، لیگنین و سایر ترکیبات مواد لیگنوسولولزی وارد در لیکور سیاه می‌شود. این نمک‌ها جزء اصلی روغن تال است که باید بیشتر فرآوری شود. لیکور سیاه تولید شده از خمیر کرافت معمولاً دارای غلظت ۱۵ درصد وزنی است. هنگامی که غلظت لیکور سیاه به اندازه کافی زیاد می‌شود (به‌عنوان مثال به ۲۵ درصد وزن جامد)، روغن به‌علت اثر مشترک یون‌های Na^+ ، نامحلول می‌شود. با این حال، یک غلظت جامد بسیار زیاد یا دمای کم، ویسکوزیته لیکور سیاه را افزایش می‌دهد و از این رو موجب کاهش راندمان حذف روغن می‌شود. بنابراین، لیکور سیاه تا غلظت ۳۰-۲۰ درصد وزنی برای بهینه‌سازی استخراج باید مد نظر قرار گیرد. جهت جداسازی روغن تال از لیکور سیاه، ابتدا غلظت لیکور سیاه تحت شرایط دمایی ۱۰۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد تا ۲۵ درصد افزایش یافته و سپس روغن تال از روی سطح لیکور سیاه جداسازی سطحی (رویه‌گیری) می‌شود. روغن تال در این مرحله دارای حداقل ۵۰-۳۰ درصد آب است [۴۶].

۳-۲-۴- لجن حاصل از بخش‌های مختلف کارخانه‌های خمیر کاغذ

پسماند جامد از منابع گوناگونی از جمله لجن معدنی حاصل از بازیابی مواد شیمیایی متشکل از لجن آهک و مواد مذاب، پوست و مواد باقیمانده چوب، و همچنین شن و ماسه حاصل از کار با آن حاصل می‌شوند. علاوه بر این، در دیگ‌ها و کوره‌ها گرد و غبار و خاکستر وجود دارد. بیشتر تولیدات پسماند آلی برای تولید انرژی سوزانده می‌شوند. خاکستر ناشی از سوختن پوست به‌طور معمول حاوی مواد مغذی می‌باشد و ممکن است به‌عنوان کود زمانی مناسب باشد که به سایر عناصر سنگین مانند جیوه، سرب یا کادمیوم آلوده نشود. به‌طور کلی لجن حاصل از تصفیه فاضلاب کارخانه خمیر و کاغذ، گروه اصلی پسماندها را تشکیل می‌دهد و مقادیر زیادی ممکن است در مراحل تصفیه اولیه و ثانویه تولید شود [۴].

استفاده قرار می‌گیرد [۲۸]. در کارخانجات خمیرکاغذ سازی مدرن، سوزاندن لیکور سیاه موجب تولید انرژی مازاد می‌شود که امکان استخراج بخشی از لیگنین محلول را برای تبدیل به محصولات با ارزش فراهم می‌کند [۲۹]. لیگنین کرافت دارای ویژگی‌های خاصی است که آن را از لیگنین خالص و دیگر لیگنین‌های صنعتی متمایز می‌کند. این ویژگی‌ها شامل افزایش مقدار گروه‌های هیدروکسیل فنولی به دلیل تقسیم گسترده پیوندهای بتا-آریل در طول پخت است. علاوه بر این، برخی بی‌فنیل و سایر ساختارهای کندانس شده به‌عنوان یک نتیجه از شرایط پخت تشکیل می‌شود. به‌طور کلی مقدار ساختارهای کندانس شده با افزایش زمان پخت افزایش می‌یابد. شرایط اکسیداتیو در طول لیگنین‌زدایی می‌تواند باعث ایجاد ساختارهای کوئینین و کاتچول و همچنین افزایش تعداد گروه‌های کربوکسیل شود [۲۷]. پس از پخت، لیگنین کرافت دارای مقدار زیادی خاکستر (تا ۳۰ درصد) است. خاکستر توسط شستشو یا تیمار با اسید سولفوریک رقیق شده [۳۰] حذف می‌شود، و محتوای خاکستر لیگنین شسته شده حدود ۱ تا ۵ درصد است. وزن مولکولی لیگنین کرافت حاصل از لیکور سیاه در محدوده ۲۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ گرم بر مول است [۳۱-۳۲].

لیگنین سودا: لیگنین سودا از فرایند خمیرکاغذ سازی سودا یا سودا-آنتراکینون تشکیل می‌شود. روش‌های پخت برپایه سودا عمدتاً برای پخت پسماندهای کشاورزی مانند کنان، کاه‌ها، باگاس نیشکر و برخی پهن‌برگان استفاده می‌شود [۳۳-۳۴]. تفاوت اصلی در مقایسه با فرایند کرافت، محیط بدون سولفور لیکور پخت است. به‌دلیل مقدار زیاد سیلیس، بازیابی لیکور مصرف شده خمیر سازی گیاهان غیرچوبی بدون مشکل نیست. جدا سازی لیگنین یک جایگزین برای بهبود بهره‌وری این کارخانه‌ها است و همچنین می‌تواند برخی از مشکلات زیست محیطی را کاهش دهد [۳۵].

لیگنوسولفونات‌ها: لیگنوسولفونات‌ها یک الکترولیت آنیونی محلول در آب می‌باشد که حاوی تعداد زیادی از گروه‌های شارژ شده است. لیگنوسولفونات به‌عنوان لیکور سیاه حاصل از پخت سولفیت است که در آن لیگنین‌زدایی مواد لیگنوسولولزی با استفاده از یون‌های HSO_3^- و SO_3^{2-} انجام می‌شود [۳۶]. در طول این فرایند، لیگنین سولفون‌دار، تخریب و محلول می‌شود. لیگنوسولفونات‌ها در مقادیر نسبتاً زیاد (حدود ۱ میلیون تن در سال به صورت جامدات خشک) تولید می‌شوند [۳۰].

لیگنین حلال آلی: در فرایند خمیر کاغذسازی حلال آلی مخلوطی از حلال‌های آلی / حلال‌ها و آب به‌عنوان محیط پخت استفاده می‌شود. رایج‌ترین حلال‌ها شامل اسید استیک، اسید فرمیک، اتانول و اسیدهای پراکسو ارگانیک می‌باشند. در فرآیندهای حلال آلی، لیگنین توسط محلول‌سازی به‌صورت انتخابی تری نسبت به روش‌های متداول خمیرکاغذسازی جدا می‌شوند. محلول‌سازی باعث می‌شود لیگنین کمتر تغییر کند. همگن بودن لیگنین حلال آلی بالاتر از لیگنوسولفونات یا لیگنین قلیایی است [۳۰]. خمیر کاغذسازی با فرایند حلال آلی موجب تولید لیگنین با کیفیت بالا و حاوی بسیاری از زنجیره‌های واکنش‌پذیر برای واکنش‌های شیمیایی بیشتر است [۳۷].

۴-۲-۲- کاربردهای صنعتی لیگنین به تفکیک نوع آن

گزارش‌های زیادی پیرامون استخراج زیست‌پلیمرهای حاصل از لیکور سیاه و تبدیل آنها به زیست‌مواد و زیست‌انرژی وجود دارد. استخراج لیگنین و کاربرد آن در تقویت چسب‌های اوره‌فرم‌آلدئید و ملامین‌فرم‌آلدئید [۳۸]،



۵- پتانسیل‌های پسماندهای لیگنوسلولزی

۵-۱- فنی- اقتصادی

زیست‌توده لیگنوسلولزی از مهم‌ترین مواد اولیه برای تولید سوخت‌های زیستی با هزینه مناسب است که علاوه بر خاصیت تجدیدپذیر بودن دوست‌دار محیط‌زیست نیز می‌باشد. منابع انرژی‌های زیست‌توده می‌توانند به شکل اصلی مانند الکتروسیسته و یا حامل‌های انرژی چون سوخت‌های گازی و مایع، نیازهای بخش‌های مختلف صنعت را تأمین کنند که این موضوع وجه تمایز مباحث انرژی زیست‌توده نسبت به سایر انرژی‌های نو است. بهبود پتانسیل فنی- اقتصادی زیست‌توده برای تولید سوخت‌های مایع با مجتمع‌کردن کارخانجات خمیر و کاغذ که دارای سیستم تولید خمیر کاغذ و پالایش زیستی باشند، امکان‌پذیر است [۴۷]. مواد اولیه برای پالایشگاه‌های زیستی، محصولات خشک کشاورزی شامل غلات مانند چاودار، کاه گندم، باگاس نیشکر، ذرت می‌باشند؛ همچنین سایر گیاهان از پتانسیل مطلوبی برای پالایش زیستی برخوردار می‌باشند. گام اول، جدا سازی مکانیکی دانه و کاه است که تقریباً به‌میزان مشابه به دست می‌آیند. کاه، ماهیت لیگنوسلولزی دارد و در پالایشگاه زیستی لیگنوسلولزی می‌تواند مورد فرآوری بیشتری قرار گیرد. دانه می‌تواند یا به نشاسته تبدیل شود و یا بعد از آسیاب به آرد به‌طور مستقیم مورد استفاده قرار گیرد [۴۸]. جداسازی اولیه زیست‌توده به گروه‌های اصلی مواد خام جهت سهولت استفاده در سیستم پالایش زیستی ضروری می‌باشد. سپس این مواد باید به واسطه‌های صنعتی و فرآورده‌های نهایی تبدیل شوند [۷]. صنعت پیشرفته پالایش زیستی همیشه برای حفظ وضعیت اقتصادی خود باید به منابع زیست‌توده محلی تکیه نماید؛ زیرا امکان تأسیس پالایشگاه‌های زیستی با توجه به دسترسی به مواد اولیه در مناطق مختلف وجود ندارد. بنابراین، پالایشگاه‌های زیستی علاوه بر تأمین مواد اولیه مناسب با توجه به شرایط محلی و تغییرات فصلی، باید نسبت به کیفیت مواد خام اولیه انعطاف‌پذیر باشند [۲۴].

بازده محصول و تقاضای انرژی در طول فرآیند مواد، عامل اصلی تأثیرگذار در انتخاب مواد اولیه و پیکربندی فرآیند است. بر اساس انواع مواد اولیه لیگنوسلولزی (به‌عنوان مثال چوب سوزنی‌برگان، پهن‌برگان و پسماندهای کشاورزی)، کارایی فنی و اقتصادی مواد لیگنوسلولزی به سوخت و مواد شیمیایی بحث اصلی آنالیز است. معمولاً هزینه تولید با تقسیم هزینه کل هر سیستم به مقدار تولید شده محاسبه می‌شود. هزینه کل شامل الزامات سرمایه، هزینه عملیاتی (تعمیر و نگهداری، مواد مصرفی، برق، کار، دفع پسماندها) و مواد اولیه زیست‌توده است. اغلب پارامترهای محاسبه هزینه فرض می‌شود که ثابت است، البته ممکن است در زمان‌هایی قیمت مواد مصرفی یا انرژی افزایش یابد و نگرانی‌های زیست محیطی نادیده گرفته شود [۴۹].

۵-۲- زیست‌محیطی

کمیود ماده اولیه از جدی‌ترین چالش‌های حال حاضر دنیا و از جمله ایران در بخش صنایع کاغذ سازی می‌باشد. کمیود ماده اولیه واقعی است که توسعه پایدار صنایع چوب و کاغذ کشور را با چالش‌های عدیده روبه رو کرده است. از این رو به اعتقاد صاحب نظران، رفع آن نیازمند شناخت پتانسیل‌ها و تدوین برنامه‌های جامع و اصولی است. مشکلات زیست محیطی ناشی از برداشت بی‌رویه چوب و کمیود این مواد اولیه، صنایع چوب و کاغذ کشور را با بحران‌های جدی رو به رو ساخته و برخی از متخصصین صنایع را بر آن دا شته تا به دنبال راه حل‌های اصولی و دراز مدت برای تأمین مواد اولیه این صنایع باشند.

یک راه اصولی و پایدار جهت غلبه بر مشکلات زیست‌محیطی، استفاده بهینه از این پسماندها و جلوگیری از دور ریز این مواد و همچنین جبران کمیود مواد اولیه صنایع کاغذسازی، استفاده از پسماندهای کشاورزی است که ضمن تأمین ماده اولیه این صنعت منجر به توسعه پایدار بخش کشاورزی نیز می‌شود. از جمله دلایل اساسی توجه به پسماندهای کشاورزی، محدود بودن امکانات و افزایش تقاضای فرآورده‌های سلولزی است. رشد فن‌آوری و جمعیت، نیازها و خواسته‌های بشری را به‌طور تصاعدی افزایش داده است و از طرفی دیگر کاهش منابع، از آینده‌های نه چندان امید بخش خبر می‌دهند. در این میان، استفاده از این پسماندها در جهت حفاظت از محیط‌زیست دارای اهمیت بسیار زیادی است. به عبارت دیگر، این منابع پتانسیل بالقوه‌ای از نظر تأمین مواد اولیه صنایع لیگنوسلولزی محسوب می‌شوند و بررسی‌های کمی و اقتصادی مربوطه در این خصوص، می‌تواند دورنما و نقشه راه لازم را به جهت تصمیم‌گیری فراهم کنند [۵۰].

۶- اثرات زیست‌محیطی صنایع کاغذسازی بر محیط‌زیست

اثرات زیست‌محیطی صنایع خمیر و کاغذ بر محیط‌زیست بسیار متنوع است، برای مثال آسیب به جنگل‌ها، آلودگی هوا و آب، تولید پسماندهای جامد و انتشار گازهای گلخانه‌ای را می‌توان نام برد. این اثرات در تمام مراحل چرخه عمر کاغذ، از استخراج الیاف، تولید و تا دفع آنها ممکن است اتفاق بیافتد. از جمله موارد مهم در چرخه عمر کاغذ، موارد مربوط به پایان عمر کاغذ است. تحلیل چرخه عمر برای صنعت کاغذ به‌منظور ارائه جامع از اثرات زیست محیطی فعالیت خود و کمک به روند تصمیم‌گیری در مورد ابزارهای جدید برای تضمین پایداری مهم است [۵۱]. جدول ۴، برخی از شاخص‌های پایداری را در کاغذسازی با توجه به اهداف مورد تجزیه و تحلیل و با توجه به مزایای آنها ارائه می‌دهد. این شاخص‌ها می‌توانند منجر به دستیابی اهداف حائز اهمیت زیست‌محیطی از نظر صنعت کاغذسازی شوند.

جدول ۴- شاخص‌های زیست‌محیطی صنعت کاغذ [۵۱].



اهداف	شاخص‌های زیست‌محیطی	مزایا
کاهش مصرف کاغذ:	<ul style="list-style-type: none"> مصرف جهانی کاغذ و مقوا به‌وسیله کشور یا منطقه مصرف سرانه کاغذ و مقوا مصرف کاغذ و مقوا در هر کشور مصرف کاغذ چاپ و تحریر 	<ul style="list-style-type: none"> کاهش تقاضای چوب و اثرات زیست‌محیطی جنگل‌ها کاهش مصرف انرژی، آب، مواد شیمیایی و همچنین انتشار کم‌تر گازهای گلخانه‌ای به هوا تولید آلاینده‌های کمتر در هنگام تولید و کاهش عملیات دفن و سوزاندن کاغذ
حداکثر استفاده از کاغذهای بازیافتی:	<ul style="list-style-type: none"> درصد خمیر ساخته شده از الیاف بازیافتی مقدار درصد بازیافت شده در کاغذ و محصولات کاغذی، بر اساس درجه درون هر بخش حداقل ویژگی‌های الیاف بازیافتی و استانداردها طیف وسیعی از گزینه‌های کاغذ بازیافت شده موجود در هر درجه حجم کاغذ در جریان پسماندهای جامد شهری میزان بازیافت با درجه کاغذ نرخ بازیابی برای کاغذهای اداری درصد کاغذهای بازیافتی با کیفیت بالا به‌منظور "بیشترین و بهترین استفاده" مانند کاغذ چاپ و تحریر درصد کاغذ مخلوط در مجموعه کاغذهای بازیافتی در مقابل کاغذهای طبقه‌بندی شده صادرات کاغذ بازیافتی به‌عنوان یک درصد از کل حجم بازیافت شده ظرفیت بازیافت 	<ul style="list-style-type: none"> تقاضا برای چوب را کاهش می‌دهد، در نتیجه فشار را برای برداشت جنگل و تبدیل جنگل‌های طبیعی و مناطق حساس به محیط‌زیست به کاشت‌های درخت کاهش می‌دهد. به‌طور کلی فرآیند تولید پاک تر و کارآمدتر از ساخت کاغذ از درخت است، زیرا بیشتر کارهای استخراج و رنگ‌بری الیاف انجام شده است. کاهش پسماندهای جامد و گازهای گلخانه‌ای که در اثر عملیات دفن کاغذ ایجاد شده است. نیاز به انرژی کمتر برای تولید کاغذ جدید از کاغذهای بازیافتی.
مسئولیت تامین منابع فیبری	<ul style="list-style-type: none"> پایش بر جنگل‌های در معرض خطر مشارکت ذینفعان و موافقت‌نامه‌ها محصولات کاغذی دارای تاییدیه نرخ تبدیل جنگل‌ها به مزارع تعهدات شرکت‌ها برای جلوگیری از تبدیل جنگل‌ها به مزارع استفاده از علف‌کش در کاشت درخت استفاده از کودهای سنتزی در کاشت درخت عملیات میدانی درختان مهندسی شده ژنتیکی دسترس پذیری الیاف غیرچوبی برای تولید کاغذ و مقوا تولید الیاف غیرچوبی در کاغذسازی ظرفیت خمیر کاغذ برای الیاف غیرچوبی. 	<ul style="list-style-type: none"> پایان دادن به استفاده از چوب که جنگل‌ها و دیگر اکوسیستم‌های ارزش را تهدید می‌کند. پاک‌سازی اکوسیستم‌های طبیعی تهیه چوب از عملیات جنگلداری دارای مجوز که از شیوه‌های مدیریت و احیای جنگل استفاده می‌کنند. حذف استفاده گسترده از آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و کود در تولید چوب. در صورت تایید توسط تحلیل‌های جامع و معتبر، اگر پسماندهای کشاورزی جایگاه زیست‌محیطی بهتری نسبت به سایر منابع فیبری دست اول (چوب) داشته باشند، می‌تواند به‌جای چوب جایگزین شوند.
تولید پاک	<ul style="list-style-type: none"> استفاده از چوب، آب و انرژی استفاده از کربنات کلسیم گازهای گلخانه‌ای دی‌اکسید گوگرد اکسید نیتروژن ذرات جامد آلاینده‌های خطرناک هوا ترکیبات آلی فرار گوگرد احیاء شده کل جیوه اکسیژن خواهی زیستی (BOD) اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) مواد جامد معلق ترکیبات هالوژن‌دار آلی قابل جذب دی‌اکسیدها و ترکیبات مشابه دی‌اکسید نیتروژن و فسفر کل. 	<ul style="list-style-type: none"> به‌حداقل رساندن اثرات ترکیبی آب، چوب و مواد شیمیایی و همچنین هوا، آب، پسماندهای جامد و آلودگی‌های حرارتی در کل سیستم تولید کاغذ از جمله: تولید الیاف/منبع‌یابی، خمیر کاغذسازی، حمل و نقل، استفاده از عملیات دفع. حذف خمیرهای کاغذ غیرقابل بازیافت و خروج آنها از کارخانه‌های کاغذسازی و همچنین عدم استفاده از ترکیبات کلر برای رنگ‌بری خمیر کاغذ.



برای کاهش میزان رنگ‌بری و حذف ترکیبات بر پایه کلر و کلر برای رنگ‌بری استفاده نماید. هر سازنده جدید کارخانه خمیر باید منابع زیست‌محیطی و اجتماعی پایدار صنایع سلولزی را توسعه دهد.

موثرترین راه برای کاهش اثرات منفی صنعت کاغذ، استفاده از کارایی بیشتر است، بنابراین به کاهش نیازهای منابع غیر قابل تجدید و در عین حال

به‌منظور انطباق با مقررات بین‌المللی و اطمینان از ارزش‌های پایدار شاخص‌های عملکرد، صنعت کاغذ باید از بهترین فناوری‌های موجود برای به حداقل رساندن استفاده از آب، انرژی، مواد شیمیایی و دیگر مواد خام، و همچنین به حداقل رساندن انتشار به هوا و آب، پسماندهای جامد آلودگی حرارتی، حذف پسماندهای سمی و زهکشی، کاهش درجه روشنی محصولات

کاهش پسماند و صرفه‌جویی در هزینه کمک می‌کند. کاهش گزینه‌های عدم استفاده از کاغذ مانند ارتباطات الکترونیکی و تشویق نوآوری برای کاهش کاغذ در بسته‌بندی می‌تواند جایگزین‌های پایدار باشد. خریداران کاغذ باید در هر کجای ممکن به‌عنوان سطح بالایی از مقادیر بازیافتی استفاده کنند، زیرا این بهترین راه برای جلوگیری از تأثیرات اجتماعی منفی به ویژه در جنگل‌ها است. مهم است که خریداران بتوانند آنالیز کنند که کدام کاغذ استفاده می‌شود و اطمینان حاصل کند که منبع کاغذ پایدار است. اگر الیاف دست اول (بکر) نیاز باشد، باید اطمینان حاصل شود که تأثیرات منفی اجتماعی به واسطه یافتن منابع به حداقل برسد [۵۱].

۷- مزایای زیست محیطی پالایش زیستی پسماندهای پلیمری طبیعی
 بحث‌هایی وجود دارد که آیا تولید و استفاده از محصولات با ارزش افزوده حاصل از پالایش زیستی مانند سوخت‌های زیستی به‌طور مؤثر باعث کاهش انتشار کربن می‌شود؟. در پاسخ به این سوال باید بیان کرد که برای ارزیابی اثرات زیست محیطی کاهش گازهای گلخانه‌ای، باید ترکیب‌های مختلف فن‌آوری انرژی مرتبط با سوخت‌های زیستی، انتشار گازهای گلخانه‌ای و تولید محصولات کشاورزی را در نظر گرفت. این موارد در واقع به دو نوع اثر مستقیم (کاهش گازهای گلخانه‌ای از تبدیل زمین برای تولید مواد اولیه سوخت‌های زیستی) و تأثیر غیرمستقیم (کاهش گازهای گلخانه‌ای از تبدیل زمین خارج از سایت برای تولید مواد اولیه سوخت‌های زیستی) تقسیم‌بندی می‌شوند [۵۲].

۸- نتیجه‌گیری

تولید فرآورده‌های با ارزش افزوده زیاد از پسماندهای پلیمری طبیعی می‌تواند میزان انتشار آلاینده‌ها و مواد زائد خطرناک را کاهش دهد. علاوه بر این، به‌طور کلی پذیرفته شده است که تولید انرژی، سوخت، مواد شیمیایی و سایر محصولات از منابع زیست توده تولید دی‌اکسید کربن (گاز گلخانه‌ای) را بسیار محدود می‌کند. مفهوم پالایش زیستی از فناوری‌های پیشرفته برای تبدیل زیست توده لیگنوسلولوزی تجدیدپذیر به انرژی‌های زیستی و سایر محصولات با ارزش استفاده می‌کند و از مدیریت پایدار اراضی جنگلی پشتیبانی می‌کند. علاوه بر این، کارخانه پالایش زیستی کاربردهای با ارزش افزوده‌ی زیاد را برای منابع تجدیدپذیر مانند پسماندهای چوب، پسماندهای جنگلی و همچنین پسماندهای چوبی شهری ارائه می‌دهد. پسماندهای زیست‌پلیمری طبیعی حاصل از عملیات اصلی کارخانجات کاغذسازی، فرصت‌های زیادی را برای استفاده در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کنند. با توجه به این که بیشتر این پسماندها به‌منظور تولید انرژی در کارخانجات سوزانده می‌شود؛ می‌توان با صرف مقدار کمی هزینه اولیه به تولید محصولات جدید از این پسماندها پرداخت. همچنین با ایجاد ارزش افزوده از تمامی ترکیبات حاصل از منابع لیگنوسلولوزی که فراوان و تجدیدپذیر می‌باشند؛ می‌توان ضمن تقویت توان اقتصادی، بخشی از نیازهای سوختی و مواد شیمیایی را بدون اتکا به منابع فسیلی محدود تامین نمود.



مراجع

- [26] Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., & Mondragon, I., ۲۰۰۷. *Biorenewable resources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. Bioresource Technology*, 98(8):1655-1663.
- [27] Chakar, F. S., & Ragauskas, A.J., 2004. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20(2), 131-141.
- [28] Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B. and Abächerli, A., 2004. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, 20(2):121-129.
- [29] Jönsson, A. S., & Wallberg, O., 2009. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination*, 237(1-3):254-267.
- [30] El Mansouri, N. E., & Salvador, J., 2006. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 24(1):8-16.
- [31] Mörck, R., Yoshida, H., Kringstad, K., and Hatakeyama, H., 1986. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. Functional groups, ¹³C NMR-spectra and molecular weight distributions. *Holzforschung*, 40:51-60.
- [32] Niemelä, K., 1990. Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor. Ph.D. Thesis, Helsinki University of Technology.
- [33] Rodríguez, A., Sánchez, R., Requejo, A., & Ferrer, A., 2010. Feasibility of rice straw as a raw material for the production of soda cellulose pulp. *Journal of Cleaner Production*, 18(10-11): 1084-1091.
- [34] González-García, S., Moreira, M. T., Artal, G., Maldonado, L., & Feijoo, G., 2010. Environmental impact assessment of non-wood based pulp production by soda-anthraquinone pulping process. *Journal of Cleaner Production*, 18(2):137-145.
- [35] Ghatak, H. R., 2008. Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor. *Industrial crops and products*, 28(2):206-212.
- [36] Juan, F. A. N., & Huaiyu, Z. H. A. N., 2008. Optimization of synthesis of spherical lignosulphonate resin and its structure characterization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, ۱۶(۳):۴۰۷-۴۱۰.
- [37] Meister, J. J., 2002. Modification of lignin. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(2):235-289.
- [38] Kouisni, L., Fang, Y., Paleologou, M., Ahvazi, B., Hawari, J., Zhang, Y., and Wang, X. M. 2011. Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin-based phenol formaldehyde resins for plywood. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(7):515-520.
- [39] Brodin, I., Ernstsson, M., Gellerstedt, G., & Sjöholm, E. 2012. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production. *Holzforschung*, 66(2):141-147.
- [40] Mesfun, S., Lundgren, J., Grip, C. E., Toffolo, A., Nilsson, R. L. K., & Rova, U. 2014. Black liquor fractionation for biofuels production—a techno-economic assessment. *Bioresource technology*, 166:508-517.
- [41] Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., and Wang, Y., ۲۰۱۳. *Optimization of papermaking black liquor by KOH activation for Ni (II) adsorption. Chemical Engineering Journal*, 217:345-353.
- [42] Baurhoo, B., Ruiz-Feria, C. A., and Zhao, X., 2008. Purified lignin: Nutritional and health impact on farm animals – A review. *Animal Feed Science and Technology*, 144(3):175-184.
- [43] Nadif, A., Hunkeler, D., & Käuper, P., 2002. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource Technology*, 84(1):49-55.
- [44] Belgacem, M. N., Blayo, A., & Gandini, A., 2003. Organosolv lignin as a filler in inks, varnishes and paints. *Industrial Crops and Products*, 18(2):145-153.
- [1] Kadla, J., & Van De Ven, T. G. (Eds.). 2013. *Cellulose: Biomass Conversion. BoD-Books on Demand*.
- [2] Qureshi, N., Hodge, D., & Vertes, A. (Eds.). 2014. *Biorefineries: Integrated biochemical processes for liquid biofuels*. Newnes.
- [۳] میرشکرایبی، ا.، ۱۳۸۷. فن آوری خمیر و کاغذ (ترجمه). تهران: انتشارات آبیژ.
- [4] Sixta, H., 2006. *Handbook of pulp (volume 1)*, WILEY-VCH, Weinheim, 1369 pages.
- [5] Zetterholm, J., Pettersson, K., Leduc, S., Mesfun, S., Lundgren, J., & Wetterlund, E. 2018. Resource efficiency or economy of scale: Biorefinery supply chain configurations for co-gasification of black liquor and pyrolysis liquids. *Applied energy*, 230, 912-924.
- [6] Sandén, B., and Pettersson, K., 2013. *Systems for perspectives on biorefineries*, Publisher: Chalmers University of Technology
- [7] Bajpai, P., 2013. *Biorefinery in the pulp and paper industry*. Academic press.
- [8] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- [9] Bastidas-Oyanedel, J. R., 2019. *Biorefinery: Integrated Sustainable Processes for Biomass Conversion to Biomaterials, Biofuels, and Fertilizers*. Springer.
- [10] Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrom T., Ankerfors M., Gray D., & Dorris A., Nanocelluloses: A new family of nature-based materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 5438-5466, ۲۰۱۱.
- [11] Ko J.K., & Lee S.M., Advances in cellulosic conversion to fuels: engineering yeasts for cellulosic bioethanol and biodiesel production. *Current opinion in biotechnology*, 50, 72-80, 2018.
- [12] Waldron, K. W. (Ed.). 2014. *Advances in biorefineries: biomass and waste supply chain exploitation*. Elsevier.
- [13] Sjöström E. 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications (Eero)*. Elsevier publications, 1993.
- [14] Gatenholm, P., & Tenkanen, M. (Eds.). 2003. *Hemicelluloses: Science and technology*. American Chemical Society.
- [15] Bierman, C.J. 1996. *Handbook of pulping and papermaking*. 2ed. Academic Press, USA. 754p.
- [16] Postma, D., Chimphango, AFA., and Görgens, JF. 2012. Cationic eucalyptus grandis glucuronoxylan as additive to the papermaking process. *TAPPSA Journal*. 3:16-22.
- [17] Zhang, S. F., & Yang, H., 2011. Effect of hot-water pre-extraction on alkaline pulping properties of wheat straw. In *Advanced Materials Research (Vol. 236, pp. 1174-1177)*. Trans Tech Publications.
- [18] Hamzeh, Y., Ashori, A., Khorasani, Z., Abdulkhani, A., & Abyaz, A., 2013. Pre-extraction of hemicelluloses from bagasse fibers: Effects of dry-strength additives on paper properties. *Industrial Crops and Products*, 43, 365-371.
- [19] Li, Z., Qin, M., Xu, C., & Chen, X., 2013. Hot water extraction of hemicelluloses from aspen wood chips of different sizes. *BioResources*, 8(4), 5690-5700.
- [20] Al-Dajani, W.W. and Tschirner, U.W., 2008. Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping, part 1: alkaline extraction. *Tappi journal*, 7(6): 3-8.
- [21] Jani, H.R. 2008. *Catalytic Wet Air Oxidation of Pulp and Paper Mills Effluent*. Ph.D. Dissertation, RMIT University.
- [۲۲] سرائیان، ا.، خلیلی، ع.، ۱۳۹۲. تکنولوژی تولید خمیر کاغذ با فرآیند کرافت. انتشارات آبیژ.
- [23] Prothmann, J., Spégel, P., Sandahl, M., & Turner, C., 2018. Identification of lignin oligomers in Kraft lignin using ultra-high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage tandem mass spectrometry (UHPLC/HRMS n). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410(29): 7803-7814.
- [24] Yamamoto, M. 2014. *SO₂-ethanol-water fractionation and enzymatic hydrolysis of forest biomass*, Doctoral Dissertation, Department of forest products Technology, Aalto University.
- [25] Vishtal, A. and Kraslawski, A. (2011), Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6(3):3547-3568.



- [45] Lora, J. H., & Glasser, W. G., 2002. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1-2):39-48.
- [46] Aro, T., & Fatehi, P., 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, 175, 469-480.
- [47] Sklavounos, E. 2014. Conditioning of SO₂-ethanol-water (SEW) spent liquor from lignocellulosics for ABE fermentation to biofuels and chemicals, Doctoral Dissertation, Department of Forest Products Technology. Aalto University.
- [48] Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., and Levin, D.B. ۲۰۱۱. Biotechnology Advances. 29:675-685.
- [49] Liu, S., Lu, H., Hu, R., Shupe, A., Lin, L., & Liang, B., 2012. A sustainable woody biomass biorefinery. *Biotechnology Advances*, ۳۰(۴): ۷۸۵-۸۱۰.
- [50] Fernand, F., Israel, A., Skjermo, J., Wichard, T., Timmermans, K. R., & Golberg, A., 2017. Offshore macroalgae biomass for bioenergy production: Environmental aspects, technological achievements and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75: 35-45.
- [51] Fortună, M. E., Simion, I. M., & Gavrilăscu, M., 2011. Indicators for sustainability in industrial systems case study: Paper manufacturing. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering*, 12(4), 363-372.
- [52] Luque, R., & Clark, J. (Eds.). 2010. *Handbook of biofuels production: Processes and technologies*, 2nd edition. Elsevier.

